

⑯ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 788 707

⑯ N° d'enregistrement national : 99 00837

⑮ Int Cl⁷ : B 05 D 5/08, B 08 B 17/00, C 09 D 5/16, 183/06, 183/16 // C 04 B 41/50

⑯

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑯ Date de dépôt : 26.01.99.

⑯ Priorité :

⑯ Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.07.00 Bulletin 00/30.

⑯ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

⑯ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑯ Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

⑯ Inventeur(s) : ROCHER LAURENT et CHAUFFRIAT HENRI.

⑯ Titulaire(s) :

⑯ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑯ PROCÉDÉ DE TRAITEMENT D'UN SUBSTRAT PAR DES PARTICULES PHOTOCATALYTIQUES.

⑯ La présente invention concerne un procédé de traitement de substrats dans lequel on met œuvre les étapes suivantes:

1. on traite les substrats par une dispersion de particules photocatalytiques,
2. on traite le substrat par au moins un composé siliconé choisi parmi les siliconates, les polyorganosiloxanes et les silanes ou les oligomères de silane.

FR 2 788 707 - A1



**PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN SUBSTRAT
PAR DES PARTICULES PHOTOCATALYTIQUES**

La présente invention concerne un procédé de traitement de substrats par des particules de dioxyde de titane.

Il est connu que le dioxyde de titane permet, de par son activité photocatalytique, la dégradation de molécules organiques ou bioorganiques.

Si ce dioxyde de titane photocatalytique est déposé sur un support, la surface de ce support devient oxydante et les salissures - notamment organiques - qui s'y déposent sont détruites par photooxydation. La surface est dite autonettoyante.

Le dépôt de dioxyde de titane à la surface du substrat peut être réalisé à partir de dispersions de particules de dioxyde de titane. De préférence, on utilise des dispersions de particules présentant une faible taille, notamment nanoparticulaire, de manière à obtenir des surfaces translucides, contrairement au dioxyde de titane micrométrique qui donne des surfaces blanches.

Les surfaces traitées peuvent être du verre, des plastiques, des matériaux de construction (mortiers, bétons, terres cuites), des céramiques, des pierres, du papier ou du bois.

Le dépôt de dioxyde de titane sur ces supports doit fortement adhérer au support pour que les surfaces traitées puissent être mises en place et afin qu'elles conservent dans le temps leurs propriétés autonettoyantes. Il faut également que le liant qui permet aux particules d'adhérer au support ne soit pas sensible à la photocatalyse des particules de dioxyde de titane.

Dans ce but, plusieurs procédés ont été mis en œuvre proposant différents types de liants permettant de coller les particules au substrat.

Un premier procédé consiste à déposer sur le substrat à chaud des dispersions de particules de dioxyde de titane contenant le précurseur d'un liant. Par exemple, il a été proposé d'utiliser des dispersions de particules de dioxyde de titane et de liants organométalliques types titanates ou silicates. Les particules se trouvent alors prises dans un film de silice ou de dioxyde de titane (ce principe est décrit par exemple dans WO 97/10185). Ce liant minéral présente l'intérêt de ne pas être photodégradable.

Un deuxième procédé consiste à déposer sur le substrat à froid des dispersions de particules de dioxyde de titane contenant un liant organique. Un problème est que ce liant ne doit pas se dégrader sous l'effet des propriétés photocatalytiques des particules

de dioxyde de titane. Pour cela, il a été proposé, par exemple, de choisir le liant parmi les silicones.

Cependant, bien que les liants silicones proposés ne se dégradent pas au contact des particules photocatalytiques, on observe qu'ils ne conduisent pas toujours à un revêtement homogène, dur et adhérent : bien souvent, les revêtements obtenus peuvent être éliminés par simple frottement avec le doigt.

Un but de la présente invention est donc de proposer un procédé de dépôt des dispersions de particules de dioxyde de titane pour former à froid des revêtements photocatalytiques à la surface de substrat.

Un autre but de la présente invention est de proposer un tel procédé conduisant à des revêtements homogènes, durs et adhérents.

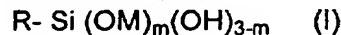
Dans ces buts, l'invention concerne un procédé de traitement de la surface d'un substrat dans lequel on met en œuvre les étapes suivantes :

1. on traite le substrat par une dispersion de particules photocatalytique, puis

2. on traite le substrat par au moins un composé siliconé choisi parmi :

20

⇒ (a) les siliconates de formule (I) :



dans laquelle :

- R est un reste hydrocarboné de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupe amino, éther, ester, époxy, mercapto, cyano ou (poly)glycol,
- m est un nombre entier ou fractionnaire compris entre 0,1 et 3,
- M est un métal alcalin, un groupe ammonium ou un groupe phosphonium, et/ou les produits de condensation desdits siliconates,

30

⇒ (b) les polyorganosiloxanes

- soit de formule moyenne (II) : $M_\alpha D_\beta Q_\delta (O_{1/2}R^i)_\epsilon$, dans laquelle :



35 avec R^i , identique ou différent, représentant soit un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, soit un groupe aryle substitué ou non ayant de 6 à 12 atomes de carbone, soit un groupe aralkyle, alkaryle,

- aryloxyalkyle ou alcoxyaryle dans lequel le groupe aryle comprend de 6 à 12 atomes de carbone qui peuvent éventuellement être substitués par au moins un groupe alkyle ou alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et dans lequel le groupe alkyle ou alkoxy a de 1 à 4 atome de carbone et est linéaire ou ramifié,
- 5 ♦ α , β et δ représentent respectivement les fractions molaires des atomes de silicium des motifs M, D et Q, avec $\alpha + \beta + \delta = 1$, et :
- $\alpha \leq 0,10$, de préférence $\alpha \leq 0,010$,
- 10 $\beta \leq 0,85$,
- $\delta \geq 0,10$,
- 15 ♦ R^i , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- ♦ ε représentant le nombre moyen de motifs $O_{1/2}R^i$ par atome de silicium est compris entre 0,1 et 1,5,
- 20 • soit de formule moyenne (III) : $M_\alpha D_\beta T_\gamma (O_{1/2}R^i)_\varepsilon$, dans laquelle :
- ♦ M, D, R^i et ε ont la signification ci-dessus, $T = R^{ii}SiO_{3/2}$, avec R^{ii} de même signification que ci-dessus,
- ♦ α , β et γ représentent respectivement les fractions molaires des atomes de silicium des motifs M, D et T, avec $\alpha + \beta + \gamma = 1$, et :
- $\alpha \leq 0,20$, de préférence $\alpha \leq 0,010$,
- 25 $\beta \leq 0,60$,
- $\gamma \geq 0,30$,
- 25 ⇒ (c) un silane ou un oligomère de silane de formule (IV) :
- $(R')_u SiX(4-u)$ (IV)
- dans laquelle :
- le poids moléculaire du silane est inférieure à 700 g,
 - R' , identiques ou différents, sont des radicaux organiques monovalents,
- 30 notamment alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C_1 à C_{30} éventuellement substitués par un groupement halogène (F, Cl, Br) un groupement époxydé, un groupement aminé,
- u est égal à 0, 1 ou 2,
 - X, identiques ou différents, sont des groupes condensables et/ou hydrolysables
- 35 organiques et représentent :
- . un groupe OH,
 - . un groupe alcoxy ou alcényloxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone (méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy),

- . un groupe aryloxy contenant de 6 à 13 atomes de carbone,
- . un groupe cétiminoxy contenant de 1 à 8 atomes de carbone,
- . un groupe amino-fonctionnel ou amido-fonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, liés au silicium par une liaison Si-N.

5

L'invention consiste donc à traiter successivement le substrat tout d'abord avec une dispersion de particules photocatalytiques, puis ensuite avec au moins un composé siliconé.

La dispersion de particules et le composé siliconé se présentent généralement sous forme liquide. Ils peuvent être déposés sur le substrat par toute méthode classique de dépôt telle que pinceau, rouleau, pistolet ou spray.

Après application de chacun des deux traitements, on laisse généralement le substrat sécher à température ambiante.

Le substrat peut être de nature variée : il peut s'agir, par exemple, de verre, de polymères (plastiques), de matériaux de construction tels que mortiers, bétons, terres cuites, de céramiques, de pierres, de bois, de métaux, de papier.

Selon l'invention, les particules photocatalytiques de la dispersion à déposer sur le substrat sont de préférence des particules de dioxyde de titane présentant une taille d'au plus 100 nm, notamment comprise entre 10 et 50 nm. Les diamètres sont mesurés par microscopie électronique par transmission (MET).

La nature de la phase cristalline est, de préférence, majoritairement la forme cristalline anatase. "Majoritairement" signifie que le taux d'anatase des particules de dioxyde de titane est supérieur à 50 % en masse. De préférence, les particules présentent un taux d'anatase supérieur à 80 %. Le taux de cristallisation et la nature de la phase cristalline sont mesurés par diffraction RX.

Il est préférable d'utiliser des particules de dioxyde de titane monodispersées afin d'obtenir des revêtements plus transparents. On entend par monodispersées des particules présentant un indice de dispersion d'au plus 0,5, de préférence d'au plus 0,3, l'indice de dispersion étant donné par la formule suivante :

$$I = \frac{\varnothing_{84} - \varnothing_{16}}{2\varnothing_{50}}$$

35

dans laquelle :

- \varnothing_{84} est le diamètre des particules pour lequel 84 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à \varnothing_{84} ,

- \varnothing_{16} est le diamètre des particules pour lequel 16 % en poids des particules ont un diamètre inférieur à \varnothing_{16} ,

- \varnothing_{50} est le diamètre moyen des particules.

- Les diamètres utiles à la détermination de l'indice de dispersion sont mesurés par
- 5 séédimentation centrifuge des particules de la dispersion, suivie par rayons X, à l'aide d'un appareil Brookhaven type XDC.

Les particules monodisperses de la dispersion sont, de préférence, issues d'un procédé de préparation dit en solution ou par voie humide (thermolyse, thermohydrolyse ou précipitation d'un sel de titane) par opposition aux procédés d'oxydation ou de

10 pyrolyse haute température d'un sel de titane. Il peut s'agir par exemple de particules de dioxyde de titane obtenues par le procédé décrit dans la demande EP-A-0 335 773.

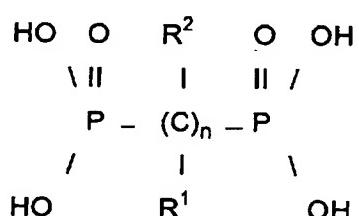
Il peut notamment s'agir du procédé de préparation qui consiste à hydrolyser au moins un composé du titane A en présence d'au moins un composé B choisi parmi :

(i) les acides qui présentent :

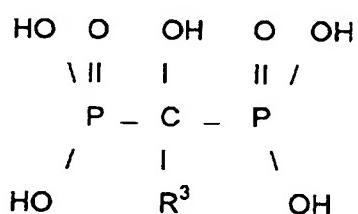
- 15 - soit un groupement carboxyle et au moins deux groupements hydroxyles et/ou amines,
- soit au moins deux groupements carboxyles et au moins un groupement hydroxyle et/ou amine,

(ii) les acides phosphoriques organiques de formules suivantes :

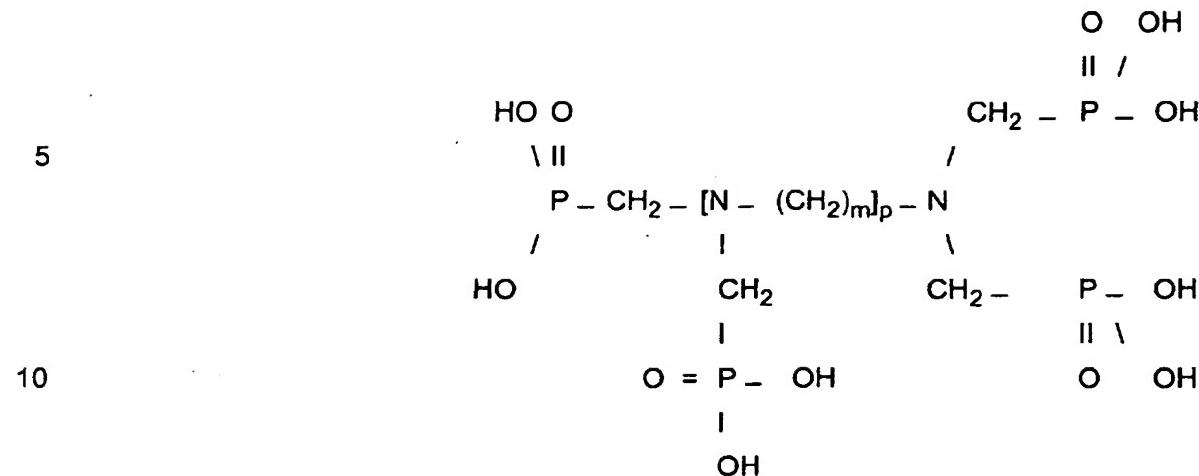
20



25



30



15

dans lesquelles, n et m sont des nombres entiers compris entre 1 et 6, p est un nombre entier compris entre 0 et 5, R¹, R², R³ identiques ou différents représentant un groupement hydroxyle, amino, aralkyl, aryl, alkyl ou l'hydrogène,

(iii) les composés capables de libérer des ions sulfates en milieu acide,
20 (iv) les sels des acides décrits ci-dessus,

et en présence de germes de dioxyde de titane anatase présentant une taille d'au plus 5 nm et dans un rapport pondéral exprimé en TiO₂ présent dans les germes/titane présent avant introduction des germes dans le milieu d'hydrolyse, exprimé en TiO₂, compris entre 0,01 % et 3 %.

25 Ce procédé de préparation des particules comprend donc plusieurs étapes et, en premier lieu, une étape de préparation de la solution de départ comprenant un composé du titane A, un composé B tel que défini précédemment et des germes de dioxyde de titane.

Cette solution de départ, destinée à être hydrolysée, est de préférence totalement aqueuse ; éventuellement on peut ajouter un autre solvant, un alcool par exemple, à condition que le composé du titane A et le composé B utilisés soient alors substantiellement solubles dans ce mélange.

En ce qui concerne le composé du titane A, on utilise en général un composé choisi parmi les halogénures, les oxyhalogénures, les alcoxydes de titane, les sulfates et plus particulièrement les sulfates synthétiques.

On entend par sulfates synthétiques des solutions de sulfates de titanyle réalisées par échange d'ions à partir de solutions de chlorure de titane très pures ou par réaction d'acide sulfurique sur un alcoxyde de titane.

De préférence, on opère avec des composés du titane du type halogénure ou oxyhalogénure de titane. Les halogénures ou les oxyhalogénures de titane plus particulièrement utilisés dans la présente invention sont les fluorures, les chlorures, les bromures et les iodures (respectivement les oxyfluorures, les oxychlorures, les oxybromures et les oxyiodures) de titane.

Selon un mode particulièrement préféré, le composé du titane est l'oxychlorure de titane $TiOCl_2$.

La quantité de composé de titane A présente dans la solution à hydrolyser n'est pas critique.

La solution initiale contient en outre au moins un composé B tel que défini précédemment. A titre d'exemples non limitatifs de composés B entrant dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment :

- les acides hydroxypolycarboxyliques, et plus particulièrement les acides hydroxydi- ou hydroxytricarboxyliques tels que l'acide citrique, l'acide maléique et l'acide tartrique.

15 - les acides (polyhydroxy)monocarboxyliques, comme par exemple, l'acideglucoheptonique et l'acide gluconique,

- les acides poly(hydroxycarboxyliques), comme par exemple l'acide tartrique,
- les monoacides dicarboxyliques et leurs amides correspondantes, comme par exemple l'acide aspartique, l'asparagine et l'acide glutamique,

20 - les aminoacides monocarboxyliques, hydroxylés ou non, comme par exemple la lysine, la sérine et la thréonine,

- l'aminotriphosphonate de méthylène, l'éthylènediaminotétraphosphonate de méthylène, le triéthylènetetraaminohexaméthylène, le tétraéthylènepentaaminoheptaphosphonate de méthylène, le

25 pentaéthylènehexaaminoctaphosphonate de méthylène,

- le diphosphonate de méthylène; de 1,1' éthylène; de 1,2 éthylène; de 1,1' propylène; de 1,3 propylène; de 1,6 hexaméthylène; le 2,4 dihydroxypentaméthylène - 2,4 diphosphonate; le 2,5 dihydroxyhexaméthylène - 2,5 disphosphonate ; le 2,3 dihydroxybutylène - 2,3 diphosphonate ; le 1 hydroxybenzyle - 1,1' diphosphonate ;

30 le 1 aminoéthylène 1-1' diphosphonate ; l'hydroxyméthylène diphosphonate ; le 1 hydroxyéthylène 1,1' diphosphonate ; le 1 hydroxypropylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxybutylène 1-1' diphosphonate ; le 1 hydroxyhexaméthylène - 1,1' diphosphonate.

Comme déjà indiqué, il est également possible d'utiliser à titre de composé B tous les sels des acides précités. En particulier, ces sels sont soit des sels alcalins, et plus particulièrement des sels de sodium, soit des sels d'ammonium.

Ces composés peuvent être choisis aussi parmi l'acide sulfurique et les sulfates d'ammonium, de potassium.

De préférence, les composés B tels que définis ci-dessus sont des composés hydrocarbonés de type aliphatique. Dans ce cas, la longueur de la chaîne principale hydrocarbonée n'excède pas, de préférence, 15 atomes de carbone, et plus préférentiellement 10 atomes de carbone.

5 La quantité de composé B n'est pas critique. D'une manière générale, la concentration molaire du composé B par rapport à celle du composé du titane A est comprise entre 0,2 et 10 % et de préférence entre 1 et 5 %.

Enfin la solution de départ comprend des germes de dioxyde de titane utilisés d'une manière spécifique.

10 Tout d'abord, les germes de dioxyde de titane utilisés doivent présenter une taille d'au plus 5 nm, mesurée par diffraction X. De préférence, on utilise des germes de dioxyde de titane présentant une taille comprise entre 3 et 5 nm.

15 Ensuite, le rapport pondéral du dioxyde de titane présent dans les germes sur le titane présent dans le milieu d'hydrolyse avant introduction des germes (c'est-à-dire apporté par le composé du titane A), et exprimé en TiO_2 , est compris entre 0,01 et 3 %. Ce rapport peut être préférentiellement compris entre 0,05 et 1,5 %. La réunion de ces deux conditions sur les germes (taille et rapport pondéral) associée au procédé tel que décrit précédemment permet de contrôler précisément la taille finale des particules de dioxyde de titane en associant à un taux de germes une taille de particule. On peut ainsi 20 obtenir des particules dont la taille varie entre 5 et 100 nm.

On utilise des germes de dioxyde de titane sous forme anatase de manière à induire la précipitation du dioxyde de titane sous forme anatase. Généralement, du fait de leur petite taille, ces germes se présentent plutôt sous la forme d'anatase mal cristallisé. Les germes se présentent habituellement sous la forme d'une suspension aqueuse constituée de dioxyde de titane. Ils peuvent être obtenus de manière connue par un procédé de neutralisation d'un sel de titane par une base.

25 L'étape suivante consiste à réaliser l'hydrolyse de cette solution de départ par tout moyen connu de l'homme du métier et en général par chauffage. Dans ce dernier cas, l'hydrolyse peut de préférence être effectuée à une température supérieure ou égale à 70°C. On peut aussi travailler dans un premier temps à une température inférieure à la température d'ébullition du milieu puis maintenir le milieu d'hydrolyse en palier à la température d'ébullition.

30 Une fois l'hydrolyse réalisée, les particules de dioxyde de titane obtenues sont récupérées par séparation du solide précipité des eaux mères. Puis, elles sont redispersées dans un milieu liquide aqueux de manière à obtenir une dispersion de dioxyde de titane. Ce milieu liquide peut être acide ou basique.

Il a été observé que les particules de dioxyde de titane issues d'un procédé de préparation dit en solution ou par voie humide, et notamment issues du procédé décrit

ci-dessus avec hydrolyse à température d'environ 100 °C, présentent, de par leur porosité, un indice de réfraction plus faible que les particules de dioxyde de titane issues d'autres procédés. Cette propriété présente un grand intérêt lorsque les particules sont utilisées pour préparer un revêtement sur un substrat en verre, car le revêtement obtenu présente également un faible indice de réfraction. Cet avantage optique est important car une couche de fort indice de dioxyde de titane conduit à augmenter la réflexion lumineuse du verre porteur, donc à diminuer sa transmission lumineuse. Or, pour certaines applications, notamment dans le domaine des vitrages équipant des véhicules, il est indispensable d'avoir des niveaux de transmission lumineuse élevés (pour un pare-brise, une transmission lumineuse minimale de 75 % est nécessaire). De préférence, les particules de la dispersion présentent une surface spécifique BET d'au moins 70 m²/g.

On entend par surface spécifique BET, la surface spécifique déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTMD 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society", 60, 309 (1938). Pour mesurer la surface spécifique des particules selon l'invention, lorsqu'elles se présentent sous forme de dispersion, il est essentiel de suivre le protocole de mesure qui consiste à éliminer la phase liquide de la dispersion puis à sécher les particules sous vide à une température de 150°C pendant au moins 4 heures.

De préférence, les particules de la dispersion présentent également une densité de l'ordre de 2,4. Par "de l'ordre", on entend que la densité est de 2,4 ± 0,2. Une telle valeur de densité est faible par rapport à la densité classique du dioxyde de titane anatase qui est de 3,8. Cette densité est évaluée par mesure des volumes poreux.

Ces caractéristiques de surface spécifique et de densité peuvent être obtenues pour les particules de dioxyde de titane issues d'un procédé de préparation dit en solution ou par voie humide, et notamment issues du procédé décrit ci-dessus avec hydrolyse à température d'environ 100 °C.

Les particules de dioxyde de titane peuvent également être obtenues commercialement. Elles peuvent se présenter sous diverses formes.

Il peut tout d'abord s'agir de dispersions aqueuses de particules de dioxyde de titane, comme celles commercialisées par RHODIA CHIMIE sous la dénomination S5-300 ou de dispersions obtenues selon le procédé décrit dans le brevet EP-A-0 335 773 tel que décrit précédemment. De préférence, on utilise des dispersions aqueuses basiques, car il a été observé que ces dernières conduisaient à des dispersions donnant des revêtements plus transparents que les dispersions aqueuses acides. Dans le cas de dépôt sur verre, cette différence peut être atténuée si on active le verre par NaOH avant le dépôt.

Il peut également s'agir de dispersions organiques de particules de dioxyde de titane. Celles-ci peuvent être préparées à partir de dispersions aqueuses de particules de dioxyde de titane, le transfert de phase étant, par exemple, réalisé selon l'une des méthodes suivantes :

- 5 - lavage à l'acétone ou au solvant désiré par centrifugation et redispersion dans le solvant organique,
- distillation azéotropique du mélange eau/solvant si l'eau et le solvant sont non miscibles et forment un azéotrope,
- évaporation de l'eau à l'évaporateur rotatif si le solvant est miscible à l'eau et
- 10 bout à une température supérieure à celle de l'eau
- mélange d'une dispersion aqueuse avec un milieu organique comprenant un agent de transfert cationique, si les particules sont chargées négativement, ce dernier pouvant être choisi notamment parmi les amines quaternaires ou les sels d'ammonium quaternaire, ou un milieu comprenant un agent de transfert anionique, si les particules
- 15 sont chargées positivement (ce procédé est plus particulièrement décrit dans le brevet GB-A-988.330).

On peut également utiliser des poudres de dioxyde de titane ; celles-ci doivent être mises en suspension pour les besoins du procédé selon la présente invention. De telles poudres sont disponibles commercialement, on peut citer les poudres G5 ou

20 DT51D commercialisées par RHODIA CHIMIE. Des poudres peuvent également être obtenues par atomisation d'une dispersion aqueuse telle que décrite ci-dessus. De préférence, on utilise les particules déjà sous forme de dispersions, notamment lorsque l'on souhaite obtenir un traitement de surface transparent, les poudres conduisant généralement à des revêtements moins transparents.

25

Selon le procédé de l'invention, on dépose dans un deuxième temps le composé siliconé. Ce dernier peut être de nature variée.

30 Selon une première variante, il peut s'agir d'un siliconate de formule (I) et/ou des produits de condensation de ceux-ci. Les siliconates sont des sels de l'acide siliconique ou de ses dérivés.

Généralement, dans la formule (I), R est un reste hydrocarboné de 1 à 10 atomes de carbone et plus particulièrement de 1 à 6 atomes. De préférence, R est :

- 35 - un radical alkyle, par exemple : méthyle, éthyle, propyle, butyle, isobutyle,
- un radical alcényle, par exemple vinyle,
- un radical aryle, par exemple phényle ou naphtyle,
- un radical arylalkyle, par exemple, benzyle ou phénylethyle,

- un radical alkylaryle comme, par exemple, tolyle, xylyle, ou
- un radical araryle comme biphenyl.

Pour le métal M de la formule (I), on peut citer plus particulièrement le sodium ou le potassium ainsi que les groupes N^+R^4 , P^+R^4 dans lesquels les groupements R' sont identiques ou différents et représentent des restes hydrocarbonés de 1 à 6 atome de carbone. Selon l'invention, on utilise plus particulièrement les siliconates alcalins. On peut aussi employer les siliconates alcalinoterreux.

De préférence, on utilise les siliconates de formule (I) pour lesquels :

- R est un radical vinyle ou phényle, et plus particulièrement les siliconates alcalins de ce type,
- les alkylsiliconates alcalins tels que les méthylsiliconates de sodium ou de potassium.

Ces siliconates alcalins ou alcalinoterreux peuvent être préparés, par exemple, par hydrolyse des silanes correspondants présentant trois groupes hydrolysables (tels que des atomes d'halogène, des radicaux alcoxy) suivie d'une dissolution du produit obtenu dans une solution d'une base inorganique forte dans des proportions telles qu'il y ait au moins un équivalent en base par atome de silicium (voir par exemple US A 2.441.422 et US A 2.441.423).

Ces produits sont généralement disponibles dans le commerce. Comme exemple de siliconates de ce type disponibles dans le commerce, on peut citer notamment le RHOXIMAT® Siliconate 51 T, commercialisé par la RHODIA CHIMIE, qui est un méthylsiliconate de potassium.

Selon cette première variante, il peut également s'agir de dérivés du siliconate. Par produits dérivés, on entend ici les produits de condensation des produits répondant notamment à la formule (I) décrit ci-dessus ou ceux résultant de la polymérisation au moins partielle en composés ou polymères siliconiques. On sait par exemple que les alkylsiliconates de métal alcalin peuvent être transformés en polyalkylsiloxanes, notamment par l'action de l'anhydride carbonique ou autre agent acidifiant.

Les siliconates (a) s'utilisent habituellement sous forme de solutions aqueuses.

Selon une deuxième variante du procédé, le composés siliconé est un polyorganosiloxane (b) soit de formule (II), soit de formule (III).

De préférence, le polyorganosiloxane (b) est de formule (II) ou (III) et Rⁱ est un groupement éthyl ou méthyl. En moyenne, le polyorganosiloxane peut également présenter des extrémités silanol (Rⁱ = H), lesdites extrémités ne représentant pas plus de 20 % de la totalité des extrémités.

Selon un premier mode, on utilise un polyorganosiloxane de formule (III) dans laquelle :

- pour chaque motif $M = R^{II}SiO_{1/2}$, les trois substituants R^{II} sont des méthyl,
 - pour chaque motif $T = R^{II}SiO_{3/2}$, R^{II} est un méthyl,
 - pour chaque motif $D = R^{II}SiO_{2/2}$, un substituant R^{II} est un méthyl et l'autre substituant R^{II} est un octyl,
- 5 - α vaut au plus 0,05,
- β vaut au plus 0,10,
 - γ vaut au moins 0,70,
 - ε est compris entre 0,2 et 1.

Selon un deuxième mode, on utilise un polyorganosiloxane de formule (III) dans
10 laquelle :

- pour chaque motif $M = R^{II}SiO_{1/2}$, les trois substituants R^{II} sont des méthyl,
 - pour chaque motif $T = R^{II}SiO_{3/2}$, R^{II} est un méthyl,
 - pour chaque motif $D = R^{II}SiO_{2/2}$ les deux substituants R^{II} sont des méthyl,
 - α vaut au plus 0,05,
- 15 - β vaut au plus 0,30,
- γ vaut au moins 0,70,
 - ε est compris entre 0,2 et 1.

Selon un troisième mode, on utilise un polyorganosiloxane de formule (III) dans
laquelle :

- 20 - pour chaque motif $M = R^{II}SiO_{1/2}$, les trois substituants R^{II} sont des méthyl,
- pour chaque motif $T = R^{II}SiO_{3/2}$, R^{II} est un propyl,
 - pour chaque motif $D = R^{II}SiO_{2/2}$, les deux substituants R^{II} sont des méthyl,
 - α vaut au plus 0,05,
 - β vaut au plus 0,50,
- 25 - γ vaut au moins 0,40,
- ε est compris entre 0,3 et 0,6.

Ce dernier mode est préféré lorsque le substrat à traiter est alcalin (du point de vue du pH généré en présence d'eau). C'est le cas des matériaux de construction (par exemple mortiers, bétons) obtenus par le mélange de liant hydraulique (ciment), de
30 matériau inerte (granulats), d'eau et éventuellement d'adjuvant.

Le polyorganosiloxane (b) peut être en solution dans une phase liquide. Cette phase liquide est de préférence un solvant organique, qui peut être choisi parmi les solvants des polymères silicones, comme par exemple le D4 (octaméthylcyclotérasiloxane) ou d'autres siloxanes volatils, le white spirit, les alcools en C₁-C₈, les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques tels que le cyclohexane ou les alcanes. Le choix de la phase liquide se fait en fonction de sa compatibilité avec le polyorganosiloxane. On peut ainsi jouer sur la transparence du revêtement final.

Dans ce cas, un catalyseur de réticulation est préférentiellement ajouté au polyorganosiloxane (b). Ce catalyseur de réticulation peut être choisi parmi les composés organiques du titane ou de l'étain, notamment les titanates d'alkyle et le dicarboxylate de dialkyl-étain.

- 5 Selon une mise en œuvre préférée de l'invention, le polyorganosiloxane (b) se présente sous la forme d'une émulsion en phase aqueuse. Cette émulsion aqueuse comprend préférentiellement :
- un polyorganosiloxane de formule (II) ou (III)
 - le produit (Z) de la réaction entre :
- 10 - (Za) au moins de l'ammoniac et/ou une amine aromatique et/ou aliphatique polyfonctionnelle soluble dans l'eau contenant de 2 à 25 atomes de carbone,
- (Zb) au moins un acide ou anhydride carboxylique contenant de 3 à 22 atomes,
 - et au moins un tensioactif (Y) choisi parmi les classes suivantes :
- (Ya) les agents tensioactifs non-ioniques choisis parmi :
- 15 (i) les alkylphénols polyoxyalkylénés dont le substituant alkyle est en C_6-C_{12} et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ;
- (ii) les alcools aliphatiques en C_8-C_{22} polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes ;
- 20 (iii) les hydrocarbures terpéniques alcoxylés tels que les α - ou β - pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;
- (iv) les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 10000 ;
- 25 (v) les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine ;
- (vi) les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C_8-C_{18} contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;
- (vii) les amides gras éthoxylés contenant de 5 à 30 motifs ;
- 30 (viii) les amines éthoxylées contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;
- (ix)- les amidoamines alcoxylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène, de préférence oxyéthylène ;
- (x) les tristyrylphénols éthoxylés ;
- 35 (Yb) les agents tensio-actifs anioniques choisis parmi :

- (i) les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO₃M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C₈-C₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' représente un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M est un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), un ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium) ou un dérivé d'une alanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C₁₄-C₁₆ ;
- (ii) les alkylsulfates de formule RO SO₃M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représente un atome d'hydrogène ou est de même définition qu'au paragraphe Ya(i),
- (iii) les dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP) des alkylsulfates définis au paragraphe e(ii), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;
- (iv) les alkylamides sulfatés de formule RCONHR'OSO₃M où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un radical tel que défini au paragraphe Ya(i) ou un atome d'hydrogène,
- (v) les dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP) des alkylamides sulfatés définis au paragraphe e(iv), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;
- (vi) les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates ; le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium) ou dérivé d'une alanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine) ;
- (Yc) les agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques choisis parmi :
- (i) les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylidiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines,
- (ii) les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone,

(iii) les phosphoaminolipides tels la lécithine.

A titre d'exemples de produits commerciaux d'agents tensioactifs de type (Yb), on citera les produits SIPON® LCS 95 ou 98 de la société Sidobre Sinnova (laurisulfate de Sodium) et le NANSA® 1169A de la société Albright and Wilson 5 (dodecylbenzenesulfonate de sodium).

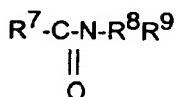
A titre d'exemples de produits commerciaux d'agents tensioactifs (Yc), on citera les produits MIRANOL® C32 , MIRANOL® C2M de RHODIA CHIMIE (cocoamphoacétate), les produits ALKATERIC® 2CIB, CB, PB,CAB et LAB de RHODIA CHIMIE.

10 Les amines (Za) sont de l'ammoniac et/ou des amines primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement substituées, par exemple par un ou plusieurs groupes OH, ou des amines sous forme d'amides ou d'acides aminés.

15 De manière particulièrement préférée, il s'agit d'alcoolamine et notamment d'amines à groupement(s) alkyle(s) ayant de 1 à 5 atomes de carbone et substitués par au moins un OH, de préférence de 1 à 3. On peut citer notamment :

- l'amino méthylpropanol, par exemple : le 2-amino-2-méthylpropane-1-ol ;
- l'amino éthyl propane diol, par exemple : le 2-amino-2-éthylpropane-1,3-diol, qui est le préféré ;
- la triéthanolamine.

20 Il peut aussi s'agir de diamines, telles que hydrazine et hexaméthylènediamine, d'amines cycliques telles que la morpholine et la pyridine, d'acides aminés aromatiques et aliphatiques tels que l'acide 3-méthyl-4-aminobenzoïque, ou encore d'amides de formule (V) :



25 dans laquelle R⁷, R⁸ et R⁹ peuvent représenter l'hydrogène ou des groupes alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, tels que le formamide, l'acétamide, le N-éthylacétamide et le N,N-diméthylbutyramide.

30 L'acide carboxylique (Zb) est préférentiellement un acide gras saturé ou insaturé, linéaire ou ramifié, en C₃-C₂₂, préférentiellement C₁₀-C₁₈, éventuellement substitué, par exemple par un groupe OH, comme notamment l'acide oléique, l'acide isostéarique, l'acide stéarique, l'acide ricinoléique et l'acide gras du tallol.

35 L'émulsion aqueuse de polyorganosiloxane (b) peut comprendre en option au moins un agent de réticulation qui est un métal hydrosoluble. Les agents de réticulation préférés contiennent du zinc, de l'aluminium, du titane, du cuivre, du chrome, du fer, du zirconium et/ou du plomb. Les agents de réticulation peuvent être un sel ou un complexe d'un tel métal ou de tels métaux. Les sels peuvent être acides, basiques ou neutres. Les sels appropriés incluent les halides, les hydroxydes, les carbonates, les

nitrates, les nitrites, les sulfates, les phosphates. Les agents de réticulation particulièrement préférés dans le cadre de la présente invention sont les complexes du zirconium, par exemple ceux décrits dans la demande de brevet GB-A-1 002 103, qui sont des sels du radical zirconyl avec au moins deux acides monocarboxyliques, un 5 groupe acide ayant de 1 à 4 atomes de carbone, l'autre ayant plus de 4 atomes de carbone, et pouvant être réalisé par un traitement à reflux de l'acide carboxylique de 1 à 4 atomes de carbone avec une pâte de carbonate de zirconyl, puis ajout de l'acide carboxylique ayant plus de 4 atomes de carbone. Des composés métalliques inorganiques hydrosolubles peuvent également être utilisés. Le carbonate de zirconium 10 et d'ammonium est particulièrement préféré.

L'émulsion de polyorganosiloxane (b) peut également comprendre un composé métallique de durcissement. Ces composés sont essentiellement les sels d'acides carboxyliques, les titanates d'alkanolamines, les halogénures de métaux choisis parmi le plomb, le zinc, le zirconium, le titane, le fer, l'étain, le calcium et le manganèse. Les 15 composés catalytiques à base d'étain, généralement un sel d'organoétain (par exemple les bischélates d'étain, les dicarboxylates de diorganoétain) conviennent.

De préférence, l'émulsion comprend un polyorganosiloxane de formule (III) dans laquelle :

- pour chaque motif M = $R^{II}_3SiO_{1/2}$, R^{II} est un méthyl,
- pour chaque motif T = $R^{II}SiO_{3/2}$, R^{II} est un propyl,
- pour chaque motif D = $R^{II}_2SiO_{2/2}$, les deux substituants R^{II} sont des méthyl,
- α vaut au plus 0,05,
- β vaut au plus 0,50,
- γ vaut au moins 0,40,
- ε est compris entre 0,3 et 0,6,

ce qui correspond au troisième mode défini ci-dessus.

L'émulsion aqueuse de polyorganosiloxane comprend généralement de 10 à 60 % en poids de polyorganosiloxane, le restant étant en général le produit (Z), l'agent tensioactif (Y) et l'eau. La quantité de tensioactif (Y) au sein de l'émulsion est comprise généralement entre 0,1 et 15 % en poids et de préférence entre 0,25 et 2 % en poids 30 par rapport au poids total de l'émulsion. La quantité du produit (Z) est comprise généralement entre 0,1 et 15 % en poids et de préférence 0,25 et 5 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

Le produit (Z) peut être préparé par réaction de l'acide carboxylique (Zb) et de 35 l'amine (Za) dans l'eau, éventuellement à chaud (25°C à 75°C). Les composés (Za) et (Zb) sont avantageusement en quantités équimolaires ou proches de l'équimolarité, par exemple pouvant aller au moins jusqu'à 1,2 mole d'acide carboxylique, notamment stéarique, pour 1 mole d'amine, notamment de 2-amino-2-éthylpropane-1,3-diol. De

préférence, le métal, notamment le zirconium, de l'agent de réticulation est introduit selon les quantités suivantes : le rapport entre le nombre de mole de zirconium et le nombre de mole du produit (Z) est compris entre 0 et 2, de préférence entre 0,05 et 1. Il est préférable d'ajouter l'eau au mélange des composés (Za) et (Zb). De préférence,

- 5 l'eau et les composés (Za) et (Zb) sont chauffés à une température de 70 à 75 °C, sous agitation douce. Dans le cas où on utilise un agent de réticulation, cet agent est ajouté ensuite sous agitation, de préférence après refroidissement entre 20 et 35°C.

L'émulsion peut être réalisée de différentes façons, par exemple par inversion de phase ou par la méthode directe qui consiste à couler le polyorganosiloxane dans le 10 mélange du produit (Z) et le tensioactif (Y) et de l'eau sous cisaillement. Dans ces deux cas, on utilise les technologies classiques de mise en émulsion discontinue telles que les mélangeurs cisaillants, ou de mise en émulsion continue telles qu'un broyeur colloidal ou homogénéisateur à haute pression, par exemple, homogénéisateur *Manton Gaulin*. Au choix, le polyorganosiloxane peut être émulsifié avec le produit (Z), ou le 15 tensioactif (Y), dans un premier temps, puis, on ajoute respectivement le tensioactif (Y), ou le produit (Z) selon le cas à l'émulsion déjà faite. On peut également préparer l'émulsion en présence simultanée du produit (Z) et du tensio-actif (Y). Il est à noter qu'au cas où l'acide carboxylique (Yb) utilisé est solide, par exemple l'acide stéarique, il convient de le fondre lors de son ajout dans la préparation de l'émulsion.

20

Selon une troisième variante de l'invention, le procédé selon l'invention met en œuvre un composé siliconé qui est un silane ou un oligomère de silane (c) de formule (IV).

De préférence, le poids moléculaire du silane ou de l'oligomère de silane est 25 compris entre 100 et 500 g et dans la formule (IV) :

- R', identiques ou différents, sont des radicaux organiques monovalents, notamment alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C₁ à C₁₅ éventuellement substitués par un groupement halogène (F, Cl, Br) un groupement époxydé, un groupement aminé, ces groupements R' étant de préférence un groupement méthyle, vinyle et/ou 30 octyle, et

- u est égal à 1 ou 0.

Le silane ou l'oligomère de silane (c) peut être en solution dans une phase liquide. Cette phase liquide est de préférence un solvant organique, qui peut être choisi parmi les solvants des polymères silicones, tels que ceux définis ci-dessus. Le choix de la 35 phase liquide se fait en fonction de sa compatibilité avec le silane. On peut ainsi jouer sur la transparence du revêtement final. Dans ce cas, un catalyseur de réticulation peut être ajouté au silane ou l'oligomère de silane (c). Ce catalyseur de réticulation peut être

choisi parmi les composés organiques du titane ou de l'étain, notamment les titanates d'alkyle et le dicarboxylate de dialkyl-étain.

Selon une mise en œuvre préférée de l'invention, le silane ou l'oligomère de silane (c) se présente sous la forme d'une émulsion en phase aqueuse. Cette émulsion

5 aqueuse comprend préférentiellement :

- au moins un silane ou oligomère de silane de formule (IV),
- le produit (Z) de la réaction entre :

- (Za) au moins de l'ammoniac et/ou une amine aromatique et/ou aliphatique polyfonctionnelle soluble dans l'eau contenant de 2 à 25 atomes de carbone,

10 - (Zb) au moins un acide ou anhydride carboxylique contenant de 3 à 22 atomes.

Les amines aromatiques et/ou aliphatiques, les acides ou anhydrides carboxyliques et les agents de réticulation sont identiques à ceux définis précédemment dans le cadre de l'émulsion aqueuse de polyorganosiloxane.

L'émulsion aqueuse de silane peut également comprendre au moins un tensio-15 actif choisi parmi les tensioactifs (Ya), (Yb) ou (Yc) définis ci-dessus.

Pour une description en détails des silanes, on peut se référer notamment aux documents US -A- 3 294 725 ; US-A-4 584 341 ; US-A-4 618 642 ; US-A-4 608 412 ; US-A-4 525 565 ; EP-A-387157 ; EP-A-340 120 ; EP-A-364 375 ; FR-A-1 248 826 ; et FR - 1 023477. Plus précisément, à titre d'exemples on peut citer les alcoxysilanes

20 suivants: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$; $\text{CH}_3\text{Si}[\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_3$; $\text{CH}_3\text{Si}[-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2]_3$; $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; le méthyltri(N-méthylacétamidosilane) ; le méthyltris(cyclohéxylaminosilane) ; $\text{isoC}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{isoC}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$;

25 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ et $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$.

L'émulsion aqueuse de silane ou d'oligomère de silane (c) peut également comprendre :

- au moins un agent tensioactif (Y) de type (Ya), (Yb) ou (Yc), et/ou
- au moins un agent de réticulation qui est un métal hydrosoluble, et/ou
- au moins un composé métallique de durcissement.

Ces composés sont identiques à ceux définis précédemment pour les émulsions aqueuses de polyorganosiloxanes.

De préférence, l'émulsion comprend de 10 à 60 % en poids de silane ou 35 d'oligomère de silane de formule (IV), le restant étant en général le produit (Z), l'eau et en option l' agent tensioactif (Y). La quantité de produit (Z) au sein de l'émulsion est généralement comprise entre 0,1 et 15 % en poids, et de préférence entre 0,25 et 5 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion. Si présent, la quantité de tensioactif

(Y) au sein de l'émulsion est comprise entre 0,1 et 15 % en poids, et de préférence entre 0,25 et 5 % en poids, par rapport au poids total de l'émulsion.

Le produit (Z) est préparé, comme indiqué ci-dessus, dans le cadre de l'émulsion de polyorganosiloxane.

5 L'émulsion aqueuse de silane ou d'oligomère de silane (c) peut être réalisée de différentes façons, par exemple par inversion de phase ou par la méthode directe qui consiste à couler le silane dans un mélange de produit (Z), de tensio-actif (Y) et de l'eau sous cisaillement. Dans ces deux cas, on utilise les technologies classiques de mise en émulsion discontinue telles que les mélangeurs cisaillants, ou de mise en émulsion 10 continue telles qu'un broyeur colloidal ou homogénéisateur à haute pression, par exemple, homogénéisateur *Manton Gaulin*. Au choix, le silane peut être émulsifié avec le produit (Z) ou le tensioactif (Y) dans un premier temps, puis, on ajoute le tensioactif (Y) ou le produit (Z) selon le cas à l'émulsion déjà faite. On peut également préparer l'émulsion en présence simultanée du produit (Z) et du tensioactif (Y). Il est à noter 15 qu'au cas où l'acide carboxylique utilisé est solide, par exemple l'acide stéarique, il convient de le fondre lors de son ajout dans la préparation de l'émulsion.

Selon le procédé de l'invention, il est également possible d'utiliser à titre de 20 composé du silicone une émulsion aqueuse comprenant un mélange des composés siliconés (b) et (c). Cette émulsion peut être réalisée :

- soit par mélange d'une émulsion aqueuse de polyorganosiloxane (b) de formule (II) ou (III), préférentiellement défini selon le troisième mode de la formule (III), et d'une émulsion aqueuse de silane ou d'oligomère de silane (c) de formule (IV),
- 25 - soit par mélange d'au moins un polyorganosiloxane (b) de formule (II) ou (III), préférentiellement défini selon le troisième mode de la formule (III), et d'au moins un silane ou oligomère de silane (c) de formule (IV), puis émulsification du mélange obtenu selon les procédés d'émulsification définis ci-dessus.

Dans tous les cas, l'émulsion comprend de préférence de 10 à 60 % en poids du 30 mélange de polyorganosiloxane et du silane, le reste étant en général le produit de la réaction (Z), de l'eau et l'agent tensioactif (Y) si présent. Le rapport en poids polyorganosiloxane/silane est généralement compris entre 0 et 20 et de préférence entre 0,1 et 9. Les quantités du produit (Z) et de tensioactif (Y) sont telles que définies précédemment.

35

Le procédé selon l'invention présente l'avantage de mettre en œuvre des produits de faible coût. Il permet en outre, dans certaines conditions d'utilisation, de conduire à des revêtements transparents ou translucides.

Si les composés silicones présentent des propriétés intrinsèques, telles que par exemple protection des substrats (hydrofugation), il a été observé que le fait de les utiliser selon le procédé de l'invention ne modifiait pas leurs propriétés car ils sont photorésistants

5 C'est le cas, par exemple, du revêtement mettant en oeuvre le polyorganosiloxane de formule (III), troisième mode préféré, qui permet d'obtenir un revêtement qui adhère fermement aux substrat alcalins et procure de plus une propriété d'hydrofugation propre à ce type de liant polyorganosiloxane.

10 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

EXEMPLES

EXAMPLE 1

15 On utilise une dispersion aqueuse à 4 % en poids d'extrait sec de nanoparticules de dioxyde de référence S5 300 B commercialisée par RHODIA CHIMIE. Son pH est de 10,8.

On utilise également un composé silicone qui est une émulsion aqueuse de 20 polyorganosiloxane de formule (III), troisième mode : $D_{0,397}T_{0,603}(O_{1/2}R)_{0,381}$ avec $D = (CH_3)_2SiO_{2/2}$ et $T = C_3H_7SiO_{3/2}$. Ce polyorganosiloxane est émulsionné par le stéarate d'amine (1 % en poids par rapport au polyorganosiloxane) et le Rhodasurf R.O.X. commercialisé par RHODIA CHIMIE (0,5 %) [mélange de 2 tensioactifs : stéarate d'amine (anionique) (Z) et non ionique (Rhodasurf ROX) (Yb)]. La composition de 25 l'émulsion est la suivante :

Amino 2 éthyl 2 propane diol 1,3 (AEPD)	6 g
Acide stéarique	14,05 g
Rhodasurf R.O.X (85 %)	11,44 g
Polyorganosiloxane de viscosité = 50 mm ² /s	606 g
Eau déminéralisée	1317,3 g
Masse totale	1954,79 g

L'émulsion est réalisée de la manière suivante :

- on préchauffe l'appareil Mariton-Gaulin à l'eau chaude (50°C),
- 5 - on prépare la pré-émulsion dans un bêcher en inox de 3 l en chargeant l'AEPD + l'acide stéarique + le tensioactif ROX + le polyorganosiloxane,
- on mélange avec une hélice et on chauffe simultanément à 60 °C. Puis, on ajoute de l'eau goutte à goutte en utilisant une turbine jusqu'à inversion (élévation de viscosité et couleur blanche),
- 10 - l'inversion s'effectue après coulée de 210 ml d'eau. Après la coulée, on agite et cisaille pendant environ 10 mn.
- le reste d'eau est coulé. On obtient une émulsion de granulométrie 1,945 µm.
 - on passe cette émulsion à l'homogénéisateur Manton Gaulin sous une pression de 200 bars (1 seul passage).

15

La granulométrie moyenne finale est de 0,684 µm, l'extrait sec (2 g à 120 °C pendant 1 heure) est de 29 %.

L'émulsion est diluée à 6 % en poids de polyorganosiloxane pour l'application.

20 Le substrat à traiter est une dalle de béton. On dépose tout d'abord au pinceau la solution de particules de dioxyde de titane à raison de 100 g de dispersion/m². On laisse ensuite sécher le béton 1 heure environ à 25°C.

Puis, on dépose au pinceau l'émuision de polyorganosiloxane à raison de 100 g d'émulsion/m². On laisse ensuite le béton sécher 4 jours à 25°C.

25 Ce traitement est appelé traitement 1.

L'aspect du béton n'a pas été modifié par le traitement 1.

Mesure de l'activité photocatalytique

30 On tache le béton traité par de l'huile de vidange usagée type TOTAL ACTIVA 5000 par application de l'huile à raison de 30 g/m² sur toute la surface de la dalle. Puis,

on soumet la dalle à une irradiation UV à l'aide d'une lampe UVA 340 qui émet un rayonnement de 295 à 340 nm (spectre solaire).

5 L'évolution de la dégradation de la tache est contrôlée à l'aide d'un spectrocolorimètre de type CS-3 CHROMA SENSOR de DATACOLOR. On mesure ainsi l'indice de clarté L (pour la couleur blanche L = 100 et pour la couleur noire L = 0).

10 Le graphe 1 représente l'évolution de DL en fonction du temps d'irradiation, DL représentant la différence entre l'indice de clarté du support initial traité non taché et l'indice de clarté du support taché au temps t. Plus DL tend vers 0, plus le support retrouve son aspect initial.

La référence correspond à un témoin non traité mais taché.

15 Les résultats sont donnés sur la figure 1 : on observe que la dégradation de la tache d'huile de vidange sous l'action photocatalytique des particules de titane commence après 800 heures d'exposition. Après 2400 heures d'exposition, la tache a pratiquement disparu en totalité par rapport au témoin non traité pour lequel la surface reste complètement tachée.

Mesure de l'activité hydrofugeante :

20 Les propriétés hydrofuges du substrat traité sont contrôlées par la mesure de la reprise d'eau au tube de Karsten (test APL H&B T222) pendant 2 jours. Les résultats apparaissent sur la figure 2.

On constate que l'absorption d'eau n'est que de 0,09 ml en 2 jours pour le béton traité alors que le témoin non traité absorbe 0,5 ml en 6 heures.

Le substrat traité selon l'invention est donc hydrofugé et autonettoyant.

25

EXAMPLE 2

On utilise la même dispersion de particules de dioxyde de titane et la même émulsion de polyorganosiloxane que dans l'exemple 1.

30 Le substrat et les conditions de traitement du substrat sont les mêmes que dans l'exemple 1.

Mesure de l'activité photocatalytique

35 On lave le béton par pulvérisation d'eau pendant 2 minutes de manière à simuler de la pluie. On tache le béton traité par de l'huile de vidange usagée type TOTAL ACTIVA 5000 par application de l'huile à raison de 30 g/m² sur toute la surface de la dalle. Puis, on soumet la dalle à une irradiation UV à l'aide d'une lampe UVA 340 qui émet un rayonnement de 295 à 340 nm (spectre solaire). Au bout de 900 heures

d'irradiation, on soumet le support à une nouvelle simulation de pluie par pulvérisation d'eau pendant 2 minutes, puis on recommence l'irradiation UV.

- Les résultats apparaissent sur la figure 3. On observe que le témoin non traité
 5 reste taché. On constate que la dégradation n'est pas perturbée par les cycles de lavage, les particules de dioxyde de titane sont donc bien fixées sur le substrat grâce à l'émulsion de résine polyorganosiloxane.

EXEMPLE 3

10

On utilise une dispersion aqueuse de nanoparticules de dioxyde de titane de référence S5 300 B commercialisée par RHODIA CHIMIE à 5 % en poids d'extrait sec. Son pH est de 10,8.

On utilise également un composé siliconé commercialisé sous le nom
 15 RHOXIMAT® SILICONATE 51T qui est un methylsiliconate de potassium en solution aqueuse présentant initialement à 47 % en poids d'extrait sec et dilué à 5 % pour l'application.

Le substrat à traiter est un carreau de terre cuite. On dépose tout d'abord au pinceau la solution de particules de dioxyde de titane à raison de 100 g de dispersion
 20 /m². On laisse ensuite sécher le carreau 1 heure environ à 25°C.

Puis, on dépose au pinceau le méthylsiliconate de potassium à raison de 100 g de solution/m². On laisse ensuite le carreau sécher 4 jours à 25°C.

Ce traitement est appelé traitement 2.

L'aspect du support n'est pas modifié par ce traitement.

25

Mesure de l'activité photocatalytique

On reprend le protocole de l'exemple 1. Les résultats apparaissent sur la figure 4.

On observe que la dégradation commence après 400 heures d'irradiation et que le support retrouve pratiquement son aspect initial après 800 heures.

30

Mesure de l'activité hydrofugeante :

Les propriétés hydrofuges du substrat traité sont contrôlées par la mesure de la reprise d'eau au tube de Karsten (test APL H&B T222) pendant 2 jours. Les résultats apparaissent sur la figure 5.

35

On constate que l'absorption d'eau n'est que de 0,3 ml en 2 jours pour le béton traité alors que le témoin non traité吸orbe en quelques minutes les 20 ml du tube de Karsten.

Le substrat traité selon l'invention est donc hydrofugé et autonettoyant.

EXAMPLE 4

On utilise la même dispersion de particules de dioxyde de titane et la même
5 solution de silicate que dans l'exemple 3.

Le substrat et les conditions de traitement du substrat sont les mêmes que dans
l'exemple 1.

Mesure de l'activité photocatalytique

10 On lave le béton par pulvérisation d'eau pendant 2 minutes de manière à simuler
de la pluie. On tache le béton traité par de l'huile de vidange usagée type TOTAL
ACTIVA 5000 par application de l'huile à raison de 30 g/m² sur toute la surface de la
dalle. Puis, on soumet la dalle à une irradiation UV à l'aide d'une lampe UVA 340 qui
émet un rayonnement de 295 à 340 nm (spectre solaire). Au bout de 900 heures
15 d'irradiation, on soumet le support à une nouvelle simulation de pluie par pulvérisation
d'eau pendant 2 minutes, puis on recommence l'irradiation UV.

Les résultats apparaissent sur la figure 6. On observe que le témoin non traité
reste taché. On constate que la dégradation n'est pas perturbée par les cycles de
lavage, les particules de dioxyde de titane sont donc bien fixées à la surface grâce au
20 méthylsilicate de potassium.

REVENDICATIONS

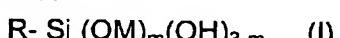
1. Procédé de traitement de la surface d'un substrat caractérisé en ce que l'on met en œuvre les étapes suivantes :

5

1. on traite le substrat par une dispersion de particules photocatalytiques, puis

2. on traite le substrat par au moins un composé siliconé choisi parmi :

10 \Rightarrow (a) les siliconates de formule (I) :



dans laquelle :

- R est un reste hydrocarboné de 1 à 18 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène, un groupe amino, éther, ester, époxy,

15 mercapto, cyano ou (poly)glycol,

- m est un nombre entier ou fractionnaire compris entre 0,1 et 3,

- M est un métal alcalin, un groupe ammonium ou un groupe phosphonium, et/ou les produits de condensation desdits siliconates,

20 \Rightarrow (b) les polyorganosiloxanes

. soit de formule moyenne (II) : $M_\alpha D_\beta Q_\delta(O_{1/2}R^i)_\epsilon$, dans laquelle :

$$\bullet M = R^{ii}SiO_{1/2}$$

$$D = R^{ii}SiO_{2/2}$$

$$Q = SiO_{4/2}$$

25 avec R^i , identique ou différent, représentant soit un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, soit un groupe aryle substitué ou non ayant de 6 à 12 atomes de carbone, soit un groupe aralkyle, alkaryle, aryloxyalkyle ou alcoxyaryle dans lequel le groupe aryle comprend de 6 à 12 atomes de carbone qui peuvent éventuellement être substitués par au moins un

30 groupe alkyle ou alkoxy, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone, et dans lequel le groupe alkyle ou alkoxy a de 1 à 4 atome de carbone et est linéaire ou ramifié,

\bullet α , β et δ représentent respectivement les fractions molaires des atomes de silicium des motifs M, D et Q, avec $\alpha + \beta + \delta = 1$, et :

35 $\alpha \leq 0,10$, de préférence $\alpha \leq 0,010$,

$\beta \leq 0,85$,

$\delta \geq 0,10$,

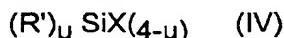
- R^i , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- ε représentant le nombre moyen de motifs $O_{1/2}R^i$ par atome de silicium est compris entre 0,1 et 1,5,

5

soit de formule moyenne (III) : $M_\alpha D_\beta T_\gamma (O_{1/2}R^i)_\varepsilon$, dans laquelle :

- M , D , R^i et ε ont la signification ci-dessus, $T = R^{ii}SiO_{3/2}$, avec R^{ii} de même signification que ci-dessus,
 - α , β et γ représentent respectivement les fractions molaires des atomes de silicium des motifs M , D et T , avec $\alpha + \beta + \gamma = 1$, et :
- 10 $\alpha \leq 0,20$, de préférence $\alpha \leq 0,010$,
- $\beta \leq 0,60$,
- $\gamma \geq 0,30$,

15 ⇒ (c) les silanes ou les oligomères de silane de formule (IV) :



dans laquelle :

- le poids moléculaire du silane est inférieure à 700 g
 - R' , identiques ou différents, sont des radicaux organiques monovalents, notamment alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C_1 à C_{30} éventuellement substitués par un groupement halogène (F, Cl, Br), un groupement époxydé, un groupement aminé,
 - u est égal à 0, 1 ou 2,
 - X , identiques ou différents, sont des groupes condensables et/ou hydrolysables organiques et représentent :
- . un groupe OH ;
 - . un groupe alcoxy ou alcényloxy contenant de 1 à 10 atomes de carbone (méthoxy, éthoxy, n-propoxy, isopropoxy) ;
 - . un groupe aryloxy contenant de 6 à 13 atomes de carbone ;
 - . un groupe cétiminoxy contenant de 1 à 8 atomes de carbone ;
 - . un groupe aminofonctionnel ou amidofonctionnel contenant de 1 à 6 atomes de carbone, liés au silicium par une liaison Si-N.

2. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les particules photocatalytiques sont des particules de dioxyde de titane présentant une taille d'au plus 100 nm.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le siliciumate (a) de formule (I) est un méthylsiliciumate de potassium ou de sodium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane (b) est de formule (II) ou (III) et Rⁱ est un groupement éthyl ou méthyl.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 4, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane (b) est de formule (III) et :

- 10 - pour chaque motif M = Rⁱⁱ₃SiO_{1/2}, les trois substituants Rⁱⁱ sont des méthyl,
- pour chaque motif T = RⁱⁱSiO_{3/2}, Rⁱⁱ est un méthyl,
- pour chaque motif D = Rⁱⁱ₂SiO_{2/2}, un substituant Rⁱⁱ est un méthyl et l'autre substituant Rⁱⁱ est un octyl,
- β vaut au plus 0,10,
15 - γ vaut au moins 0,70,
- ε est compris entre 0,2 et 1.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 4, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane (b) est de formule (III) et :

- 20 - pour chaque motif M = Rⁱⁱ₃SiO_{1/2}, les trois substituants Rⁱⁱ sont des méthyl,
- pour chaque motif T = RⁱⁱSiO_{3/2}, Rⁱⁱ est un méthyl,
- pour chaque motif D = Rⁱⁱ₂SiO_{2/2}, les deux substituants Rⁱⁱ sont des méthyl,
- β vaut au plus 0,30,
- γ vaut au moins 0,70,
25 - ε est compris entre 0,2 et 1.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 4, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane (b) est de formule (III) et :

- 30 - pour chaque motif M = Rⁱⁱ₃SiO_{1/2}, les trois substituants Rⁱⁱ sont des méthyl,
- pour chaque motif T = RⁱⁱSiO_{3/2}, Rⁱⁱ est un propyl,
- pour chaque motif D = Rⁱⁱ₂SiO_{2/2}, les deux substituants Rⁱⁱ sont des méthyl,
- β vaut au plus 0,50,
- γ vaut au moins 0,40,
35 - ε est compris entre 0,3 et 0,6.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 4 à 7, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane (b) est en solution dans une phase liquide.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la phase liquide comprend un solvant organique choisi parmi les solvants des polymères silicones tels que le D4 (octaméthylcyclotérasiloxane) ou d'autres siloxanes volatils, le white spirit, les alcools en C₁-C₈, les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques.

5

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que la phase liquide comprend un catalyseur de réticulation.

10

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le catalyseur de réticulation est choisi parmi les composés organiques du titane ou de l'étain, notamment les titanates d'alkyle et le dicarboxylate de dialkyl-étain.

15

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 4 à 7, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane (b) se présente sous la forme d'une émulsion en phase aqueuse.

13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'émulsion en phase aqueuse comprend :

• un polyorganosiloxane (b) de formule (II) ou (III),

20

• le produit (Z) de la réaction entre :

- (Za) au moins de l'ammoniac et/ou une amine aromatique et/ou aliphatique polyfonctionnelles soluble dans l'eau contenant de 2 à 25 atomes de carbone;

- (Zb) au moins un acide ou anhydride carboxylique contenant de 3 à 22 atomes,

• et au moins un tensioactif (Y) choisi parmi les classes suivantes :

25

(Ya) les agents tensioactifs non-ioniques choisis parmi :

(i) les alkyiphénols polyoxyalkylénés dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylènes ;

(ii) les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes ;

30

(iii) les hydrocarbures terpéniques alcoxylés tels que les α- ou β- pinènes éthoxylés et/ou propoxylés, contenant de 1 à 30 motifs oxyéthylène et/ou oxypropylène ;

(iv) les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, l'éthylène glycol, de masse moléculaire en poids de l'ordre de 2000 à 10000 ;

35

(v) les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine ;

(vi) les acides gras éthoxylés et/ou propoxylés en C₈-C₁₈ contenant de 5 à 25 motifs éthoxylés et/ou propoxylés ;

(vii) les amides gras éthoxylés contenant de 5 à 30 motifs ;

(viii) les amines éthoxylées contenant de 5 à 30 motifs éthoxylés ;

5 (ix) les amidoamines alcoxylées contenant de 1 à 50, de préférence de 1 à 25, tout particulièrement de 2 à 20 motifs oxyalkylène, de préférence oxyéthylène de préférence ;

(x) les tristyrylphénols éthoxylés ;

(Yb) les agents tensio-actifs anioniques choisis parmi :

10 (i) les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO₃M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C₈-C₂₀, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' représente un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M est un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), un ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium) ou un dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C₁₄-C₁₆ ;

15 (ii) les alkylsulfates de formule ROSO₃M, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représente un atome d'hydrogène ou est de même définition qu'au paragraphe Ya(i),

20 (iii) les dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP) des alkylsulfates définis au paragraphe e(ii), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;

25 (iv) les alkylamides sulfatés de formule RCONHR'OSO₃M où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un radical tel que défini au paragraphe Ya(i) ou un atome d'hydrogène,

30 (v) les dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP) des alkylamides sulfatés définis au paragraphe e(iv), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

35 (vi) les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates ; le cation étant un métal alcalin (sodium,

potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine).

(Yc) les agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques choisis parmi :

- 5 (i) les alkylidiméthylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines.
- 10 (ii) les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.
- 10 (iii) les phosphoaminolipides tels la lécithine.

14. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane (b) est de formule (III) et :

- pour chaque motif $M = R^{II}SiO_{1/2}$, les trois substituants R^{II} sont des méthyl,
- pour chaque motif $T = R^{II}SiO_{3/2}$, R^{II} est un propyl,
- pour chaque motif $D = R^{II}SiO_{2/2}$, les deux substituants R^{II} sont des méthyl,
- β vaut au plus 0,50,
- γ vaut au moins 0,40,
- ϵ est compris entre 0,3 et 0,6.

20 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le silane ou l'oligomère de silane (c) est en solution dans une phase liquide.

25 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la phase liquide comprend un solvant organique choisi parmi les solvants des polymères silicones tels que le D4 (octaméthylcyclotérasiloxane) ou d'autres siloxanes volatils, le white spirit, les alcools en C₁-C₈, les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques.

30 17. Procédé selon la revendication 15 ou 16, caractérisé en ce que la phase liquide comprend un catalyseur de réticulation.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le catalyseur de réticulation est choisi parmi les composés organiques du titane ou de l'étain, notamment les titanates d'alkyle et le dicarboxylate de dialkyl-étain.

35 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le silane ou l'oligomère de silane (c) se présente sous la forme d'une émulsion en phase aqueuse.

20. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'émulsion comprend :

- un silane ou oligomère de silane de formule (IV),
- 5 • le produit (Z) de la réaction entre :
 - (Za) au moins de l'ammoniac et/ou une amine aromatique et/ou aliphatique polyfonctionnelles soluble dans l'eau contenant de 2 à 25 atomes de carbone,
 - (Zb) au moins un acide ou anhydride carboxylique contenant de 3 à 22 atomes.

1/3

BEST AVAILABLE COPY

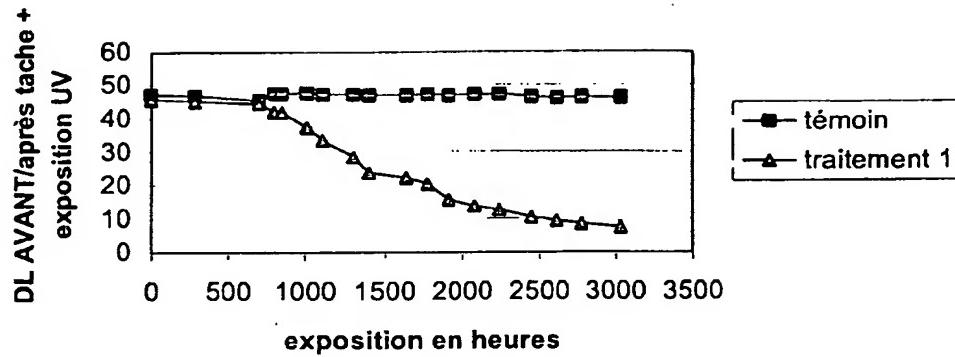


Figure 1/6

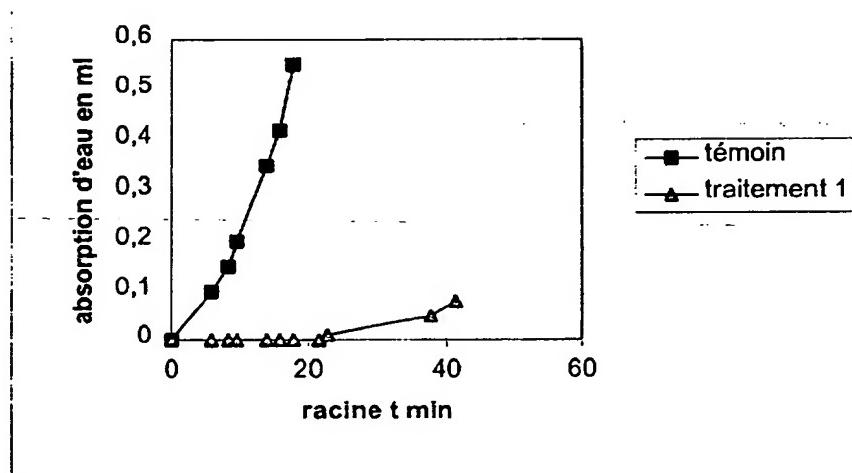


Figure 2/6

2/3

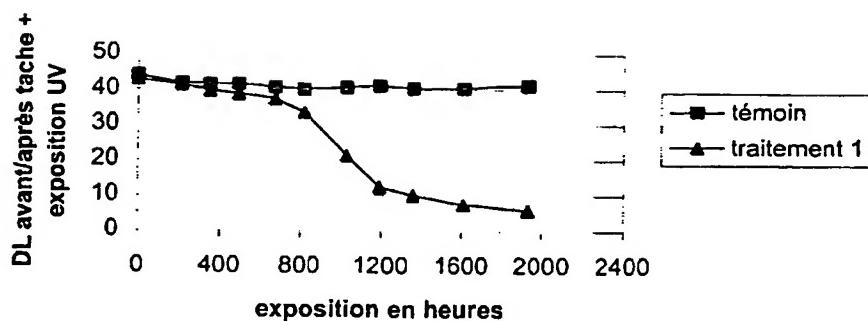


Figure 3/6

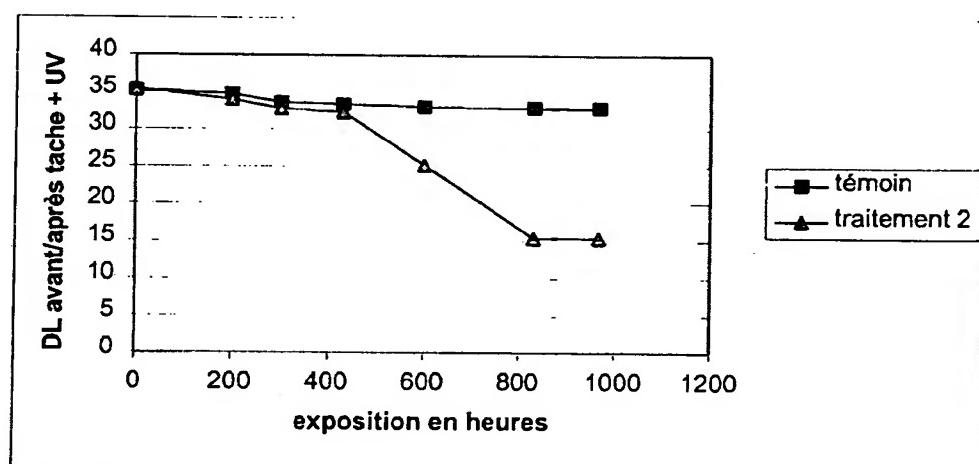


Figure 4/6

3/3

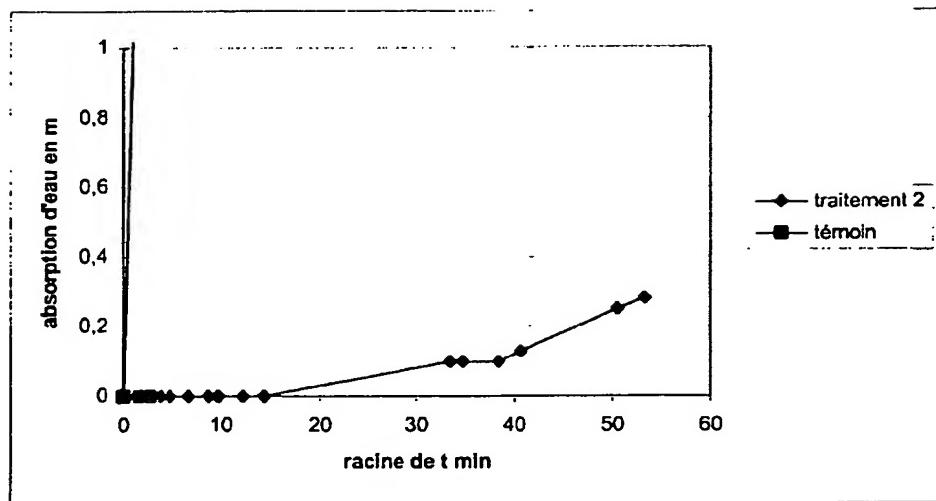


Figure 5/6

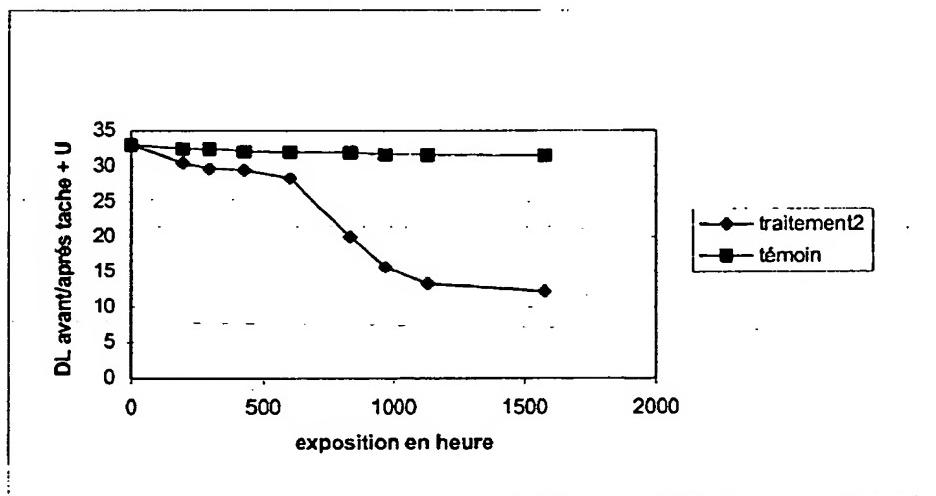


Figure 6/6

REpublique franÇaise

2788707

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

**N° d'enregistrement
national**

FA 570834
FR 9900837

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 882 686 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 9 décembre 1998 (1998-12-09) CORRIGENDUM issued on 10.03.1999	1,2,15, 16
A	* revendications 17,23 * * page 4, ligne 1 - ligne 9 * * page 8, ligne 1 - page 9, ligne 22 * * exemples 4,5,7 * ----	8,9
A	EP 0 857 770 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 12 août 1998 (1998-08-12) * revendications; exemples * * page 9, ligne 48 - ligne 56 * * page 11, ligne 12 - ligne 13 * * page 11, ligne 25 - ligne 35 * ----	1,2,4-20
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C04B C03C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
11 octobre 1999		Rosenberger, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul	T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général	D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)